

การสังเคราะห์และวิเคราะห์สารเชื่อมโยงที่มีหมู่ไฮดรอกซีสำหรับพอลิยูรีเทน

นาย ก้องเกียรติ คงสุวรรณ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา ปีโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2537

ISBN 974-631-046-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXY
CROSSLINKER FOR POLYURETHANES**

Mr. Kongkiath Kongsuwan

**A thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the degree of Master of Science**

Graduate School

Chulalongkorn University

1994

ISBN 974-631-046-1

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
HYDROXY CROSSLINKER FOR POLYURETHANES
By Mr. Kongkiath Kongsuwan
Department Petrochemistry
Thesis Advisor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.
Thesis Co-advisor Anucha Euapermkiati, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirement for Masters's Degree

Santi Thoongsuwan..... Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph. D.)

Thesis Committe

Pattarapan Prasassarakich..... Chairman
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

Nuanphun Chantarasiri..... Thesis Advisor
(Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

Anucha Euapermkiati..... Thesis Co-Advisor
(Anucha Euapermkiati, Ph.D.)

K. Sukanjanajtee..... Member
(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D.)

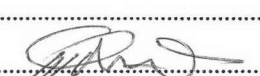
Somchai Pengprecha..... Member
(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ก้องเกียรติ คงสุวรรณ : การสังเคราะห์และวิเคราะห์สารเชื่อมโยงที่มีหมู่ไฮดรอกซีสำหรับ
พอลิยูรีเทน (SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXY CROSSLINKER FOR
POLYURETHANES), อ.ที่ปรึกษา : ดร.นवलพรรณ จันทร์ศิริ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร. อนุชา
เชื้อเพิ่มเกียรติ, 116 หน้า. ISBN 974-631-046-1

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อสังเคราะห์และตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะสารเชื่อมโยงตัวใหม่คือ
4,4'-ไอโซโพรพิลิดีนได(2-ไฮดรอกซี-4-ออกซา-6-เฮปทีน)ฟีนิลอีเทอร์ (9) , 2,5-ได(2-ไดไฮดรอกซี-4-ออก
ซา-6-เฮปทีออกซี)-เอ็น-(2-ไฮดรอกซีเอทิล)เบนซิลไมด์ (54) , และ เอ็น,เอ็น,เอ็น'-ทริส-(2-ไฮดรอกซี-4-ออก
ซา-6-เฮปทีน)เอทิลลีนไดอนิติน (55) โดยคาดหวังว่าสารเหล่านี้สามารถใช้ประโยชน์ในการเตรียมพอลิยูรี
เทนเชื่อมโยง สารตั้งต้นที่ใช้ในการวิจัยนี้คือ อีพิกลอโรไฮดริน (4) , อัลลิลแอลกอฮอล์ (5) , บิสฟีนอลเอ
(8), 4,4'-เอทิลลีนไดอนิติน (10), และ 2,5-ไดไฮดรอกซี-เอ็น-(2-ไฮดรอกซีเอทิล)เบนซิลไมด์ (53) เป็นสาร
เคมีทั่วไปที่ใช้ในอุตสาหกรรมเคมี ปฏิกริยาเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารเชื่อมโยง ไม่ซับซ้อนเพื่อให้สามารถขยาย
ขนาดการผลิตในระดับอุตสาหกรรมต่อไปได้สารเชื่อมโยงที่เตรียมได้นี้มีหมู่ฟังก์ชันอยู่ที่ปลายทั้งสองข้างและ
มีหมู่แอลกอฮอล์ทุติยภูมิเป็นหมู่แทนที่ในโมเลกุลด้วย

ภาควิชา สหสาขาปิโตรเคมี - โพลีเมอร์
สาขาวิชา ปิโตรเคมี
ปีการศึกษา 2537

ลายมือชื่อนิติ ก้องเกียรติ คงสุวรรณ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม 

C485057 : MAJOR PETROCHEMISTRY

KEY WORD: CROSSLINKER / POLYURETHANE / THERMOPLASTIC ELASTOMER

KONGKIATH KONGSUWAN : SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXY

CROSSLINKER FOR POLYURETHANES. THESIS ADVISOR : NUANPHUN CHANTARASIRI,

Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : ANUCHA EUAPERMKIATI, Ph.D. 116 PP. ISBN 974-631-0461

Research objectives were to synthesized and to carактерize new crosslinking agents 4,4'-isopropylidenedi(2-hydroxy-4-oxa-6-heptene) (9), 2,5-di(2-hydroxy-4-oxa-6-hepteoxy)-N-(2-hydroxyethyl)benzamide (54), and N,N,N'-Tris(2-hydroxy-4-oxa-6-heptenyl)ethylenedianiline (55). It is expected that this substances can be used for preparation of crosslinked polyurethanes. The starting materials epichlorohydrin (4), allyl alcohol(5), bispheno! A (8), ethylenedianiline(10), and 2,5-dihydroxy-N-(2-hydroxyethyl)benzamide (53) used in this work are common industrial chemicals. The chemical reactions employed were as simple as possible so that to be feasible for scaling up to industrial scale. The crossinking agents contain unsaturated duoble bond at both terminals and secondary hydroxy group substituents in the molecules

ภาควิชา.....สหสาขาวิชาปิโตรเคมี - โพลีเมอร์

สาขาวิชา.....ปิโตรเคมี

ปีการศึกษา.....2537

ลายมือชื่อนิสิต.....ก้องเกียรติ คงสุวรรณ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENT



The author would like to express his sincere thank to advisor, Dr. Nuanphun Chantarasiri and co-advisor, Dr. Anucha Euapermkiati, for their encouraging guidance, supervision and helpful suggestion throughout this research. In addition, he is also grateful to Associate Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Assistant Professor Somchai Pengprecha, and Associate Professor Dr. Kroekchai Sukanjanajtee, for serving as chairman and members of thesis committee, respectively, whose comments have been especially valuable.

He also thanks for the research financial supports from Chulalongkorn University and the National Metal and Materials Technology Center (MTEC). A Scholarship on the Development and Promotion of Talent in Science and Technology Projects (DPST) provided by the Institute for the Promotion of Teaching Science and Technology (IPST) during the MSc's degree studies are gratefully acknowledged.

I appreciated the help on the NMR and GC/MS experiments performed by Chemistry Department, Chulalongkorn University. Many thanks are going to The Petroleum and Petrochemical college, Chulalongkorn University and the Department of Chemistry, Mahidol University for their hozoitality in providing equipments, glasswares and chemicals.

Finally, he owes very deep and thanks to his family for their love, support, and encouragement.

CONTENTS

ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT (in English).....	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	xii
CHAPTER I INTRODUCTION	
1.1 Basic Chemistry of Polyurethane.....	1
1.2 Structure-Property Relationship of Polyurethane	3
1.3 Preparation of Polyurethane.....	4
1.4 Crosslinking Agent for Polyurethane Elastomer.....	5
1.4.1 Hydroxy Crosslinking Agent.....	5
1.4.2 Amine Crosslinking Agent.....	9
1.5 Objective and Scope of the Research.....	10
1.5.1 Objective	10
1.5.2 Scope of the Research.....	11
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW	
2.1 Synthesis of Epoxides.....	13
2.2 Reaction of Epoxide s.....	21
2.2.1 Deoxynation and Reduction.....	21
2.2.2 Rearrangement.....	21
2.2.3 Nucleophilic Substitution.....	22
2.2.3.1 Reaction with Hydroxy Nucleophiles.....	24
2.2.3.2 Reaction with Amine Nucleophiles.....	30

2.2.4 Reaction with Organometallic Compounds.....	36
2.2.5 Miscellaneous Reactions.....	36

CHAPTER III EXPERIMENTAL

3.1 General.....	38
3.2 Experimental Procedure.....	40
3.2.1 Preparation of 7-Chloro-6-hydroxy-4-oxa-1-heptene (6)	40
3.2.2 Preparation of 6,7-Epoxy-4-oxa-1-heptene (7).....	43
3.2.3 Preparation of 4,4'-Isopropylidenedi(2-hydroxy-4-oxa-6-heptene)phenyl ether (9).....	46
3.2.4 Preparation of 2,5-Di(2-hydroxy-4-oxa-6-hepteoxy)-N-(2-hydroxyethyl)benzamide (54).....	51
3.2.5 Preparation of N,N,N'-Tris (2-hydroxy-4-oxa-6-eptenyl)ethylenedianiline(55).....	56

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Preparation of Chlorohydrin (6).....	62
4.2 Formation of Epoxide (7).....	67
4.3 The Reaction of Epoxide with Nucleophiles.....	71
4.3.1 Reaction with Bisphenol A.....	71
4.3.2 Reaction with 2,5-Dihydroxy-N(2-hydroxyethyl)benzamide.....	74
4.3.3 Reaction with Ethylene Dianiline.....	76

CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTION FOR
FUTURE WORK

5.1 Conclusion.....	81
5.2 Suggestion for Future Work.....	82
REFERENCES	84
APPENDIX.....	88
VITA.....	116

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1.1 Hydroxy crosslinking agents.....	6
1.2 Amine crosslinking agents for castable urethane elastomers.....	10
2.1 The reaction of cyclohexene oxide with various nucleophile.....	28
2.2 Synthesis of β -alkoxy alcohols.....	30
3.1 Source of chemicals.....	39
4.1 Yield of 7-chloro-6-hydroxy-4-oxa-1-heptene.....	65
4.2 Yield of 7 in different solvent ratio.....	69

LIST OF FIGURES

TABLE	PAGE
2.1 Transition state of the S_N2 reaction of epoxide.....	23
4.1 Complex of alumina.....	64
4.2 The relationship between the ratio of solvent and yield of product.....	70